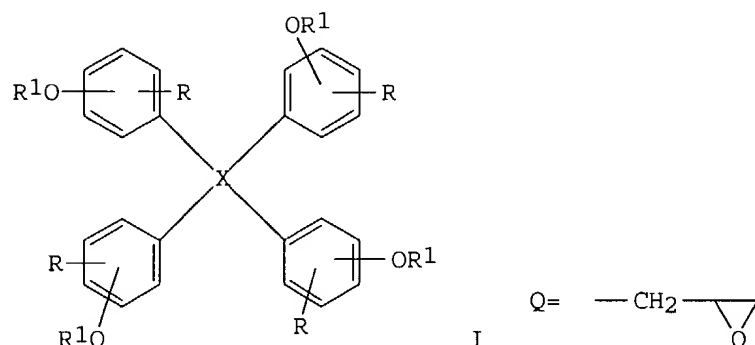


AN 1984:34252 CAPLUS
 DN 100:34252
 TI Tetrakis[(epoxypropoxy)phenyl]ethanes and analogs
 PA Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 58150581	A2	19830907	JP 1982-32935	19820302
PRAI	JP 1982-32935		19820302		
GI					



AB Title compds. I (R = H, alkyl; R1 = Q; X = CHCH, CHC6H4CH), useful for the synthesis of hard epoxy resins, were prepd. by treating the corresponding I (R1 = H) with epichlorohydrin. Thus, heating a mixt. of I (R = H, OR1 = p-OH, X = CHCH) 150, epichlorohydrin 607, and Me3NBr 0.7 parts at 100.degree. for 2 h gave 360 parts I (R = H, OR1 = p-OQ, X = CHCH).

PAT-NO: JP358150581A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58150581 A
TITLE: PREPARATION OF POLYEPOXY COMPOUND
PUBN-DATE: September 7, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAMEJIMA, HIROSHI
KAWAGUCHI, SADAHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57032935

APPL-DATE: March 2, 1982

INT-CL (IPC): C07D303/27, C08G059/32

US-CL-CURRENT: 549/517, 549/560

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: A polyepoxy compound obtained by adding epichlorohydrin to a polyphenol shown by the formula I (X is >CH-CH<, group shown by the formula II or the formula III; Y is 1~4C alkyl), followed by dehydrochlorinating the reaction product with an alkali metal hydroxide.

EXAMPLE:

Meta-[α , α , α , α]-tetrakis(glycidyloxy).

USE: A raw material for an epoxy resin. An epoxy resin having improved

thermal properties such as heat distortion temperature and mechanical properties are obtained.

PROCESS: A compound shown by the formula I is subjected to addition reaction with 3.5~12mol epichlorohydrin based on 1 equivalent of the phenolic hydroxyl group of the compound in the presence of a catalyst (e.g., tetramethylammonium chloride), and the reaction product is dehydrochlorinated using the same number of moles of an alkali metal hydroxide as the number of OH of the raw material under 80~300mmHg reduced pressure with keeping $\leq 2\text{wt}\%$ water content in the reaction system, to give the desired substance.

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—150581

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 303/27
// C 08 G 59/32

識別記号

庁内整理番号
7043—4C
6958—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリエポキシ化合物の製造方法

⑯ 発明者 川口定彦

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社技術開発研究所内

⑰ 特 願 昭57—32935

⑱ 出 願 昭57(1982)3月2日

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社

⑳ 発 明 者 鮫島浩

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社技術開発研究所内

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 古川秀利 外1名

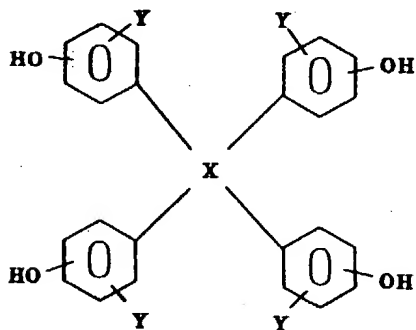
明 細 書

1. 発明の名称

ポリエポキシ化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1). 次式で示されるポリフェノール



〔式中、Xは >CH-HC< 、 $\text{>CH-}\bigcirc\text{-HC<}$
または $\text{>CH-}\bigcirc\text{-HC<}$ であり、Yは炭素
数1～4のアルキル基である〕

に対し、エピクロルヒドリンを該ポリフェノールのフェノール性水酸基1当量あたり3.5～12モルの割合で用いて触媒の存在下に付

加反応させた後、ついで原料のポリフェノールのフェノール性水酸基数と約同モル数のアルカリ金属水酸化物を用いて脱塩化水素反応を反応系を80～300 mm Hgの減圧下、水をエピクロルヒドリンと共沸させながら除去し、かつ、反応試剤中の水含量を2重量%以下に維持して進行を行うことを特徴とするポリエポキシ化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

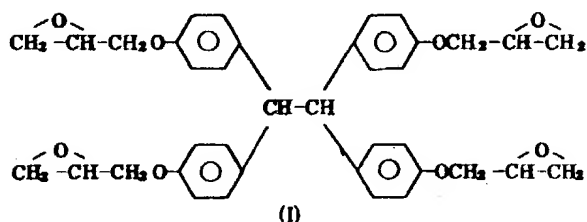
本発明はそれ自身単独で、または他のエポキシ化合物と併用して優れた硬化物性を示すエポキシ樹脂を与えるなどの有用な新規な多官能性エポキシ化合物に関するものである。

エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂として被覆、積層、塗装、接着及び成形等の種々の分野で広く利用されている。そして、エポキシ樹脂用の多官能性エポキシ化合物としては、たとえばグリシジルエーテル型、グリシジレステル型等の種々のエポキシ化合物が知られている。しかし、公知の多官能性エポキシ化合物は、硬化物性及び硬化速度等を

はじめとする諸性質において、多くの種類の樹脂用途をすべて満足させるにはその種類や物性等が必ずしも充分でなかつた。

例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを苛性ソーダ水溶液の存在下に反応させて得られる二官能型エポキシ化合物は熱変形温度が低く、また高温で長時間保持すると曲げ強度が低下するとともに重量の減少が大きい欠点を有する。

この二官能型エポキシ化合物の欠点を改良するものとして次式で示される四官能型のポリエポキシ化合物が提案されている。



(米国特許明細書第3,013,087号参照)

このものはグリオキサールとフェノールとの縮合反応により得た四価のポリフェノールK、エピ

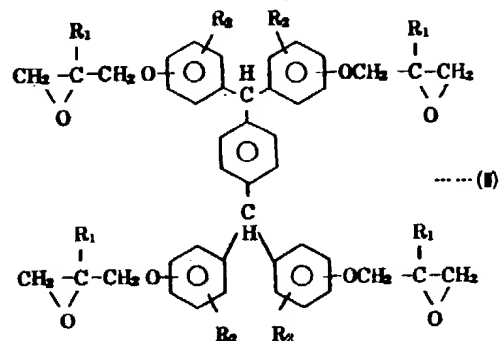
ールあるいはクレゾールとを脱水反応させて得た四価のフェノール化合物にエピクロルヒドリンを第四級アンモニウム塩等の触媒を使用して、まず付加反応を行なわせ、次いで水酸化ナトリウムで脱塩化水素反応を常圧下で行なうことにより製造される。

これら四官能型のポリエポキシ化合物は耐熱性に優れた硬化物を与える。しかしながら、ポリエポキシ化合物をポリフェノールとエピクロルヒドリンとから製造するに前者のアルカリの存在下で付加反応と閉環反応を同時に行う一段法は、後者の予じめ触媒の存在下に付加反応を行つたのちにアルカリを添加して閉環反応を行う二段法に比較してゲル分の形成量が多い欠点がある。ゲル分を含有することは得られる硬化物の耐熱性、機械的強度を低下させるので好ましくない。

また、一段法および二段法に限らずこれら常圧下でエポキシ化反応を行つて得られたポリエポキシ化合物は、生成物中に閉環反応が完全に行われなかつた

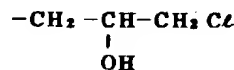
クロルヒドリンを水酸化ナトリウムを用いて付加反応と脱塩化水素反応を一挙に常圧下に行うことにより製造される。

また、特開昭55-139373号公報には、一般式(II)



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子またはメチル基を示す)で示されるパラー(α,α,α'-テトラキス(グリシジルオキシアール))キシレンが提案されている。

この四官能のエポキシ化合物はテレフタルアルデヒドと一価のフェノール化合物、即ち、フェノ



で示される基を有する化合物を1~3重量%含有する。

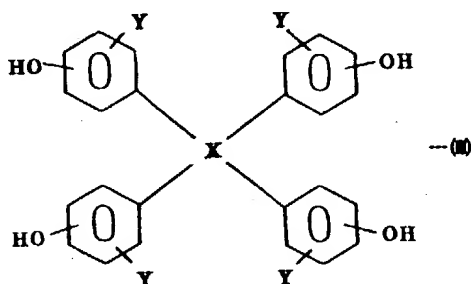
この酸化可能な塩素の含量が高いことはポリエポキシ化合物をアミン系硬化剤を用いて硬化させるとき硬化に長時間要するので好ましくない。また、硬化物の電気特性を低下させるとともに硬化物に封止または積層された金属を腐食するので該ポリエポキシ化合物を電気部品用の注型材、含浸材、封止剤、接着剤として用いるにはかかるポリエポキシ化合物の可酸化塩素含量を低減化することが必要とされる。

一般には得られたポリエポキシ化合物を溶媒、水洗し分離した後、苛性ソーダによりケン化して可酸化塩素含量を0.1重量%以下に低減化させることが行われている。かかる工程の付加は経済的に不利である。

本発明者等は二段法によるポリエポキシ化合物

の製造法によるとかかる可鹼化塩素含有量が1～3重量%と高いポリエポキシ化合物しか得られない欠点を改良する目的で反応条件を種々変えて行つたところ、後段のアルカリによる閉環反応を特定の圧力下で水をエピクロルヒドリンとともに共沸させながら反応系より除去し、水を除去したエピクロルヒドリンは反応系に戻して循環させ、苛性ソーダの添加条件を反応試剤中の水分含量が実質的に0に近くなるように行うことにより可鹼化塩素含有量が0.1重量%以下のポリエポキシ化合物を製造することが可能であることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は一般式(Ⅰ)



ーヒドロキシクレジル)エタン、1,1,2,2-テトラキス(m-ヒドロキシフェニル)エタン、パラ-〔α,α,α',α'-テトラキス(ヒドロキシトリール)〕キシレン等があげられる。

これらポリフェノールとエピクロルヒドリンとの付加反応は、ポリフェノールのフェノール性水酸基1当量あたり3.5～12モルの割合量のエピクロルヒドリンを用いて、具体的にはポリフェノール1モルに対して12～48モル、好ましくは16～32モルのエピクロルヒドリンを用いて触媒の存在下、60～120℃、好ましくは90～110℃で大気圧下に1～10時間、好ましくは2～6時間反応することにより得られる。

触媒としては、たとえばテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、トリエチルメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、セチルトリエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩；テトラメチルホスホニウムクロリド、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド等のホ

(式中、Xは>CH-CH<、>CH->-CH< または>CH--CH< であり、Yは炭素数1～4のアルキル基である)

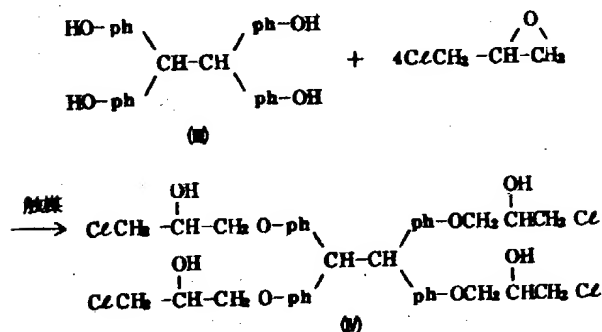
で示されるポリフェノールに対し、エピクロルヒドリンを該ポリフェノールのフェノール性水酸基1当量あたり3.5～12モルの割合で用いて触媒の存在下に付加反応させた後、ついで原料のポリフェノールのフェノール性水酸基数と約同モル数のアルカリ金属水酸化物を用いて脱塩化水素反応を反応系を80～300mm Hgの減圧下、水をエピクロルヒドリンと共沸させながら除去し、かつ、反応試剤中の水含量を2重量%以下に維持して閉環を行うことを特徴とするポリエポキシ化合物の製造方法を提供するものである。

本発明の実施において用いる原料のポリフェノールとしては、パラ-〔α,α,α',α'-テトラキス(ヒドロキシフェニル)〕キシレン、メタ-〔α,α,α',α'-テトラキス(ヒドロキシフェニル)〕キシレン、1,1,2,2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2,2-テトラキス(p

スホニウム塩等が挙げられる。これら触媒はポリフェノールとエピクロルヒドリンとの和の0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%の割合で用いる。

ポリフェノールに対するエピクロルヒドリンの使用量は得られるポリエポキシ化合物の分子量、分子量分布並びに融点、溶融時の流動性等に影響する。通常、エピクロルヒドリンの使用量が小さい程得られるポリエポキシ化合物の融点は高い。

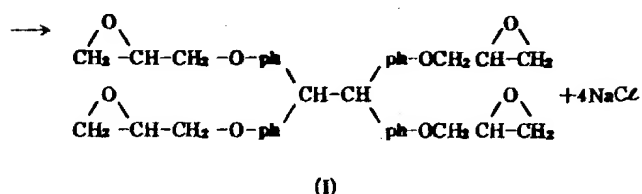
この前段の付加反応は、原料のポリフェノールとして1,1,2,2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタンを用いるときは次式で示される。



この前段の付加反応は100%完全に行われる必要はなく、(M)式で示されるクロルヒドリンエーテルが少くとも90重量%形成されていればよい。この前段の付加反応は加圧下でも減圧下でも行うことができる。

次に後段の閉環反応は前段で用いたポリフェノールのフェノール性水酸基数と約同モル数、具体的には4.4.2モルのアルカリ金属水酸化物を用いて脱塩化水素反応を反応系を8.0~300mmHgの減圧下、水をエピクロルヒドリンと共沸させながら除去し、かつ、反応試剤中の水含量を2重量%以下に維持して次式に示す反応を行う。

(M)の化合物 + 4 NaOH



100~180mmHgの減圧下、水をエピクロルヒドリンと共沸させながら除去し、水を分離したエピクロルヒドリンは反応試剤中に戻して循環させて行う。

減圧度が80mmHg未満または300mmHgを超えては得られるポリエポキシ化合物の可鹼化塩素含量が2.5~3重量%と高い。反応温度は圧力により異なるが副生する水が沸騰する温度、一般には40~100℃、好ましくは50~90℃である。反応時間は0.5~5時間、好ましくは1~3時間である。

反応終了後、未反応のエピクロルヒドリンおよび微量に残存する水を減圧下で留去し、製造されたポリエポキシ化合物を、メチルイソブチルケトン、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤に溶解した後、水を加えて副生したアルカリ金属塩を水層側へ移行させ、水層を分離したのち、更に有機溶剤を減圧下に留去することにより精製される。

このようにして製造されたポリエポキシ化合物は、可鹼化塩素含量が0.1重量%以下と低く、ま

アルカリ金属水酸化物としては苛性ソーダ、苛性カリが通常使用される。これらは固体のまま、または20~50重量%の水溶液として添加される。このアルカリ金属水酸化物の使用量は原料に用いたポリフェノール1モルに対して少なくとも4モル、通常は4.04~4.2モルである。水溶液として添加する場合は反応試剤中の水分量が2重量%以下、好ましくは0.5~1.5重量%となるように分割して滴下する等調節する必要がある。反応試剤中の水分量が2重量%を超えると得られるポリエポキシ化合物の可鹼化塩素含量が高くなる。また、過剰のアルカリ金属水酸化物の使用は反応系のpHを強アルカリ側に導き、ゲル体の発生の増加につながるため反応系のpHが8を越えぬように、好ましくは反応系のpHが7~8を保つように添加量を原料のポリフェノールのフェノール性水酸基数と同モル数にすべきである。

反応は反応試剤(クロルヒドリンエーテル、エピクロルヒドリン、アルカリ金属水酸化物等)を沸騰させながら80~300mmHg、好ましくは

たゲル含量も低いので特に電子工業用樹脂として有用である。

この四官能のエポキシ化合物は単独で、又は他のエポキシ化合物と併用してエポキシ樹脂としての用途に供することができる。すなわち、この四官能のエポキシ化合物を単独で、又はこれに他のエポキシ化合物の1種又は2種以上を併用して、適当な硬化剤で硬化(架橋)反応をさせれば、熱的性質の著しく優れた硬化物となる。併用される他のエポキシ化合物には格別の制限がなく、用途等に応じて種々のエポキシ化合物が併用される。その併用される他のエポキシ化合物としては、たとえばビスフェノールAもしくはプロモビスフェノールA等のポリグリシジルエーテル類、フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸等のポリグリシジルエステル類等があげられる。

硬化剤としてはテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸等の有機酸無水物；ジシアングリアミド、メラミン、グアニミン等の尿素誘導体；トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、キシリ

レンジアミン、イソホロンジアミン等の脂肪族ポリアミン類及びこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物もしくはアクリロニトリル、アクリル酸等のアクリル化合物などとの付加物等が使用できる。

さらに、この四官能型エポキシ化合物を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物には、硬化剤のほかに、必要に応じて可塑剤、有機溶剤、反応性希釈剤、増量剤、充てん剤、補強剤、顔料、難燃化剤、増粘剤及び可撓性付与剤等の種々の添加剤を配合することができる。

本発明の実施により得られたこの四官能のポリエポキシ化合物が配合されたエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、従来汎用の二官能のビスフェノール系ポリエポキシ化合物と較べて、熱変形温度等の熱的性質が著しく優れており、かつ機械的性質が同等又はそれ以上である。

以下に実施例をあげてさらに具体的な説明をするが、これらの実施例は例示であり、本発明は実施例によつて制限されるものでない。なお、例中

に下げて過剰のエピクロルヒドリンを除去した。

圧力を大気圧に戻し、フラスコの温度を約50℃とした後、メチルイソブチルケトン300部と水200部をフラスコ内に加え、よく攪拌して剛生した塩化ナトリウムを水層に移した後、水層を分離し、再び有機層に水200部を加え、攪拌、水層を分離する水洗工程を3度繰り返した。

水洗後、有機層よりメチルイソブチルケトンを減圧下に留去し、褐色の生成物360部(収率98%)を得た。

この生成物の物性は次の通りであつた。

エポキシ当量	200
可鹼化塩素含量	0.10%
融点	84℃
ゲル分	約0%

実施例2～3、比較例1～3

実施例1において、後段の閉鎖反応の圧力、温度条件を表1に示すように変更する他は同様にして同表に示すポリエポキシ化合物を得た。

の部および%は重量基準である。

実施例1

温度計、冷却器、攪拌装置を付した四口フラスコ内に1,1,2,2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン150部、エピクロルヒドリン607部およびテトラメチルアンモニウムブロミド0.7部を仕込み、激しく攪拌しながら100℃にて2時間反応させた。

ついで、反応溶液を60℃に冷却し、水分離器および減圧器を取り付けた後、水酸化ナトリウム47.7部を含む水溶液を反応試剤中の水分量が約1重量%以下を保つように130mmHg減圧下に約2時間にわたつて滴下した。この時、反応温度は、エピクロルヒドリンと水との共沸温度(60～63℃)に保ち、生成する水は除去し、水より分離されたエピクロルヒドリンをフラスコ内に戻しつづつ反応を行つた。この条件下での反応試剤のpHは約7.7であつた。水酸化ナトリウム水溶液の添加終了後、更に15分間反応試剤を沸騰させ、次いで圧力を10～25mmHg(温度80～100℃)

表1

実施例	比較例			実施例	比較例		
	1	2	3		1	2	3
圧力 (mmHg)	60	210	250	760*	60	210	250
温度 (℃)	45	70~73	78~80	98	45	70~73	78~80
収率 (%)	99	98	99	98	99	98	99
エポキシ当量	238	200	199	202	238	200	199
可鹼化塩素含量 (%)	3.2	0.10	0.08	0.09	3.2	0.10	0.08
融点 (℃)	85	84	84	83	85	84	84
ゲル分 (%)	1	0	0	0.4	1	0	0

* 大気圧

比較例4

1.1.2.2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン150部、エピクロルヒドリン607部、テトラメチルアンモニウムブロミド0.7部を仕込み、激しく攪拌しながら、約100℃にて2時間付加反応を行つた。次に、反応系内の圧力を約130mmHgに設定し、苛性ソーダ47.7部を含む50%水溶液をこれに滴下し、生成する共沸物は全部還流してフラスコ内に戻した。2時間かけて滴下終了後、同圧力下で15分間保ち、反応を終了させた(反応試剤中の含水量は約8%)。

以後の精製は実施例1と同様にして次の物性を示すポリエポキシ化合物を340部(収率88%)。

エポキシ当量	245
可鹼化塩素含量	3.8%
融点	90℃
ゲル分	2%

比較例5

4口フラスコ内に1.1.2.2-テトラキス(p-

実施例5

1.1.2.2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン150部の代りにパラ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(ヒドロキシフェニル))キシレン170部を用い、前段の付加反応をエピクロルヒドリンの還流する120℃の温度で、後段の閉環反応の条件を130mmHg(70~72℃)で行う他は実施例1と同様にして次の物性のポリエポキシ化合物380部(収率98%)を得た。

エポキシ当量	191
可鹼化塩素含量	0.08%
融点	65~70℃
ゲル分	約0%

比較例6

実施例5において後段の閉環反応を760mmHg(98℃)で行う他は同様にして次の物性のp-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(グリシジルオキシフェニル))-キシレンを365部(収率90%)得た。

エポキシ当量	230
--------	-----

ヒドロキシフェニル)エタン150部、エピクロルヒドリン607部を仕込み、激しく攪拌しながら100℃に昇温した。しかる後、反応系の圧力を徐々に下げ、約130mmHg下で苛性ソーダ47.7部を含む50%水溶液を2時間かけて滴下した。このとき生成する共沸物中のエピクロルヒドリンを反応系にもどしながら反応を行つたが反応の進行に伴ないゲル分の発生が増加し、生成物のポリエポキシ化合物を分離することが困難となつた。

実施例4

実施例1において、テトラメチルアンモニウムブロミドの代りにメチルトリフェニルホスホニウムクロリドを用いる他は同様にして次の物性のポリエポキシ化合物を360部(収率98%)得た。

エポキシ当量	201
可鹼化塩素含量	0.06%
融点	83℃
ゲル分	約0%

可鹼化塩素含量	2.8%
融点	70~73℃
ゲル分	7%

実施例6

パラ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(ヒドロキシフェニル))キシレンの代りにメタ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(ヒドロキシフェニル))キシレンを用いる他は実施例5と同様にして次の物性のメタ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(グリシジルオキシフェニル))-キシレンを368部(収率99%)得た。

エポキシ当量	192
可鹼化塩素含量	0.1%
融点	70~72℃
ゲル分	約0%

実施例7

パラ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(ヒドロキシフェニル))キシレン170部の代りにパラ-($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(ヒドロキシトリール))-キシレン178部を用いる他は実施例5と同様に

して次の物性を示すパラ-〔 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキ
ス(グリシジルオキシトリール)〕-キシレン

380部(収率97%)を得た。

エポキシ当量	202
可鹼化塩素含量	0.09%
融 点	65~70℃
ゲル分	約 0%

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁護士 古 川 秀 利

代理人 弁護士 長 谷 正 久